

[1] フッ素化による新規共役系高分子材料の開発

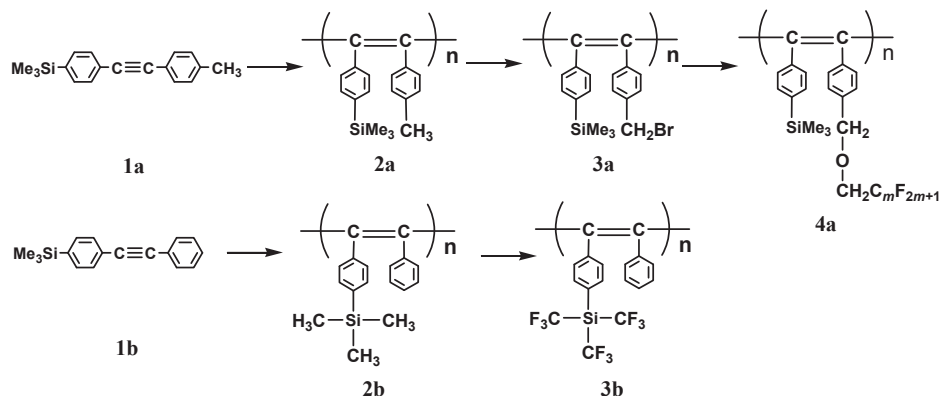
阪口 壽一, 伊藤 亮太, 橋本 保

1. 緒言

様々な気体分離膜の中で酸素富化膜とは通常, 空気から 30~40% の酸素濃度の空気を得ることを目的とする場合が多い. 高分子膜の酸素透過性を向上するための方法に高分子鎖間隙を広げることが挙げられる. 一般に剛直な主鎖構造を有する置換ポリアセチレンの膜は広い分子間隙を有するため高い気体透過性を示す. またフルオロアルキル基は分子間力を弱めポリマー鎖間の凝集を抑制すると予測される. 本研究では高分子反応によりポリ(ジフェニルアセチレン)へのフッ素化合物の導入を検討し, 得られ

たポリマー膜の気体透過性を調べた.

またフッ素ガスによるポリマー膜への直接フッ素化についても検討した.



2. 実験方法

2-1 重合

合成したモノマー **1a** または **1b** をトルエンに溶解させ, $\text{TaCl}_5/n\text{-Bu}_4\text{Sn}$ トルエン溶液と混合することにより窒素下で重合した. 生成ポリマーはメタノールでよく洗浄した.

2-2 高分子反応

フルオロアルキル化および F_2 によるフッ素化はいずれもポリマー膜を用いて行った. F_2 の反応条件は室温, 10 Torr 又は 100 Torr で 1h とした.

3. 結果と考察

モノマー **1a** と **1b** はいずれも収率よくポリマーを与え, その数平均分子量は非常に高いものであった(表 1). フルオロアルキルアルコールとの反応を行ったポリマー膜の IR スペクトルよりフッ素由来の吸収がわずかに観測できたが, ポリマー主鎖が酸化分解して生成したと考えられるカルボニルの吸収が観測された. 気体透過係数を反応前後で比較すると, 反応後に大きく減少しており, フッ素化の影響より分解の影響が大きいと考えられる(表 2). そのためフルオロアルキル鎖長の異なる 3 種類の試薬を用いて検討したが, 鎖長の効果を評価することができなかった. 一方, フッ素ガスによる反応では 10 Torr の条件でフッ素化が進行し, フルオロメチル基が生成し, 気体透過性は向上することがわかった. しかし 100 Torr で反応を行うとシリル基の脱離が起り, 気体透過性は減少した.

Table 1. Polymerization with $\text{TaCl}_5/n\text{-Bu}_4\text{Sn}$ ^{a)}

	Yield (%)	$M_n/10^4$ ^{b)}	M_w/M_n ^{b)}
1a	65	94	4.65
1b	98	655	4.71

^{a)} In toluene at 80 °C for 3h; $[\text{M}]_0 = 0.20 \text{ M}$, $[\text{TaCl}_5] = 20 \text{ mM}$, $[n\text{-Bu}_4\text{Sn}] = 40 \text{ mM}$. ^{b)} Measured by GPC.

Table 2. Gas permeability coefficients (P) ^{a)}

	P_{O_2}	P_{N_2}	$P_{\text{O}_2}/P_{\text{N}_2}$
2b	208	111	1.87
4a, n=1	2	3	3.00
	96	32	
4a, n=3	157	53	2.96
4a, n=9	310	224	1.38
3b, 10Torr	2615	1454	1.79
3b, 100Torr	1596	941	1.69

^{a)} In the unit of barrer (1 barrer = 10^{-10} cm^3